

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034399

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 75/04

C08J 3/20

C08J 5/10

C08K 3/26

C08K 7/02

C08L 67/00

C08L 77/00

C09K 3/10

(21)Application number : 10-202022

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 16.07.1998

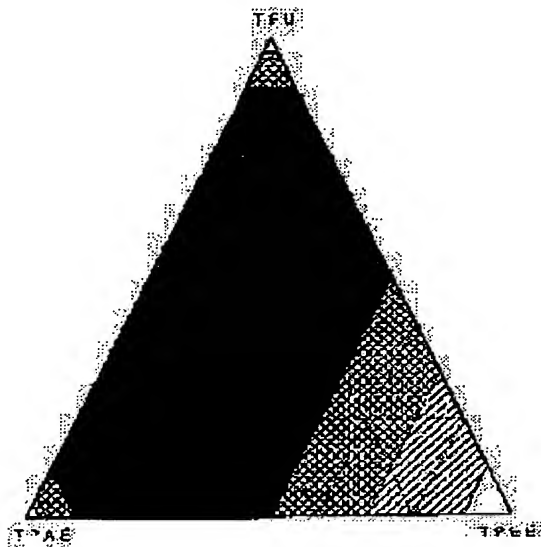
(72)Inventor : YAMADA HITOSHI
MORIMOTO KAZUKI
NISHIMOTO KAZUO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITE MATERIAL AND SEALING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material being readily molded and having a favorable balance among strength, compressibility, recovery coefficient and flexibility.

SOLUTION: This composite material comprises (A) 100 pts.wt. plural kinds of thermoplastic elastomers selected from two or more groups among three groups consisting of (A1) a urethane-based thermoplastic elastomer, (A2) a polyamide-based thermoplastic elastomer and (A3) a polyester-based thermoplastic elastomer and (B) 5-100 pts.wt. organic fiber having 0.1-20 mm average fiber length.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5/8

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号

特開2000-34399

(P 2 0 0 0 - 3 4 3 9 9 A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テロト* (参考) |
|-----------------|-------|---------------|-----------|
| C 0 8 L 75/04 | | C 0 8 L 75/04 | 4F070 |
| C 0 8 J 3/20 | C F D | C 0 8 J 3/20 | 4F072 |
| 5/10 | C E Z | 5/10 | 4H017 |
| C 0 8 K 3/26 | | C 0 8 K 3/26 | 4J002 |
| 7/02 | | 7/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|--------------------------|----------|-------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平10-202022 | (71) 出願人 | 000110804 ニチアス株式会社 東京都港区芝大門1丁目1番26号 |
| (22) 出願日 | 平成10年7月16日 (1998. 7. 16) | (72) 発明者 | 山田 均 静岡県浜松市新都田2丁目22番3号 ニチアス(株)都田寮内 |
| | | (72) 発明者 | 森本 和樹 静岡県浜松市新都田2丁目22番3号 ニチアス(株)都田寮内 |
| | | (74) 代理人 | 100073874 弁理士 萩野 平 (外3名) |

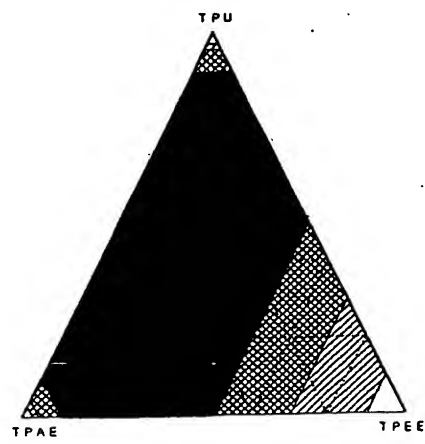
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー複合材及びシール材料

(57) 【要約】

【課題】 成形が容易で、強度、圧縮率、復元率、柔軟性のバランスが良好な複合材が提供する。

【解決手段】 A) A1) ウレタン系熱可塑性エラストマー、A2) ポリアミド系熱可塑性エラストマー、A3) ポリエステル系熱可塑性エラストマーの3群の内2群以上から選択される複数種の熱可塑性エラストマー100重量部と、B) 平均繊維長0.1～20mmの有機繊維5～100重量部とを含むことを特徴とする複合材。



| |
|---------------|
| FP03-0436 |
| -00W0-TB |
| 04.2.10 |
| SEARCH REPORT |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A)A1)ウレタン系熱可塑性エラストマー、A2)ポリアミド系熱可塑性エラストマー、A3)ポリエステル系熱可塑性エラストマーの3群の内2群以上から選択される複数種の熱可塑性エラストマー100重量部と、
B)平均繊維長0.1~2.0mmの有機繊維5~100重量部とを含むことを特徴とする複合材。

【請求項2】 有機繊維が、ナイロン繊維、アラミド繊維、ピニロン繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノールホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、耐炎繊維から選択される一以上の繊維であることを特徴とする、請求項1記載の複合材。

【請求項3】 有機繊維がフィブリル化繊維であることを特徴とする、請求項1または2記載の複合材。

【請求項4】 無機繊維5~100重量部及び/または無機充填材5~300重量部を、さらに含有することを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項5】 無機充填材が平均粒径0.5~4 μ mの炭酸カルシウムであることを特徴とする、請求項4記載の複合材。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか一項に記載の複合材から成ることを特徴とするシール材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマーと有機繊維とを含む複合材、及び前記複合材からなるシール材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴムと繊維とからなる複合材は、高い剛性とゴム弾性を併せ持ち、ベルト、ホース、ダイヤフラム、制振ゴム、シール材等として用いられている。しかし、これら複合材においては強度と成形加工性の両立が難しく、成形性の良い低繊維充填量品では強度、特に高い圧縮荷重に対する強度が不十分である。高強度の繊維強化ゴム複合材においては、まずシート状物を成形し、そこからの打ち抜きによって種々の成形品を作成するのが一般的であり、製造工程が複雑な上に、打ち抜きによって材料の約半分が無駄になるという問題点を抱えている。

【0003】そこで、ゴム弾性と柔軟性とを有する材料で、かつ熔融成形が可能なものとして熱可塑性エラストマー(TPE)が知られており、TPEへの繊維充填に関する研究がいくつか行われている。例えば、Kunststoffe German Plastics, 80(10), p79, 1990(Leverkusen)には、ショアD硬さ60のウレタン系TPE(TPU)にガラス繊維を15~25wt%充填する技術が記載されている。TPUとガラス繊維とからなる複合材は、例えば

Goodrich社よりエスタロックの商標で市販されている。また、Kuttyらは、エーテル系TPU100重量部に繊維長6mm(平均繊維長;以下、同様)のポリエステル繊維10~40重量部または繊維長3mm以下のアラミド繊維5~50重量部充填した複合材について検討している。(J. Appl. Poly. Sci., 42, p1835, 1991; 43, p1913, 1991; Intern. J. Polymeric Mater., 19, p63, 1993; Plast. Rubber Comp. Proc. Appl., 15, p23, 1991; 19, p105, 1993) 芦田らは、スチレン系またはポリエステル系のTPEに繊維長0.5~6mmのポリエステル繊維または炭素繊維を5~20vol%充填した複合材について検討している。(J. Appl. Poly. Sci., 49, p573, 1993; 49, p1081, 1993; 50, p1435, 1993)

【0004】さらに、Ibarraらは、スチレン系TPEに繊維長7mmの炭素繊維10vol%を充填した複合材について(Kaut. Gummi Kunst., 48, p180, 1995; J. Appl. Poly. Sci., 57, p831, 1995); 長谷らは、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体に繊維長3~10mmのポリエステル繊維を5~15vol%充填した複合材について(日本ゴム協会誌, 66, p741, 1993); 山口らは水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体に繊維長3~10mmのポリエステル繊維5~15vol%を配合した複合材について、それぞれ検討している。また、本田技研工業(株)は塩素化ポリエチレンに(繊維長4mmの)ポリアミド繊維を(1~10vol%)充填した複合材について(特開昭61-291627号公報参照); 松尾は(ポリエステル)連続繊維(58vol%)が(ポリエステル系)TPEマトリックス中で一軸方向に配列した複合材(特開平6-170845号公報参照)について検討している。DRAFTEX INDUSTRIES LIMITEDは、熱可塑性エラストマーに強化繊維等を充填した材料を出願している(特開平7-278346号公報参照)。この特許は熱可塑性エラストマー等の種類について具体的に記していないが、ショアD硬さが40~55のTPEに繊維長5mm以下のガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維またはセルロース繊維を0.5~10vol%含有する複合材である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記報文に従いスチレン系TPEに繊維を充填しても、高い面圧が掛かった場合に材料が破壊する、あるいは復元性が低いという欠点がある。この欠点を埋めるべく繊維充填量を増すと、TPEの利点である成形容易性が失われる。また、TPEとして塩素化ポリエチレン、塩化ビニル系TPE、オレフィン系TPE等を用いると、繊維との複合材は概して成形が困難となる。TPEとしてウレタン系TPE(TPU)を使用すると、成形加工性はかなり良好なものとなる。しかし、TPUや強化繊維の種類によっては、複合材が多量の充填材を配合する場合の強度及び復元性が、尚も不十分である。また、TPUをベースとする複合材は、しばしば耐熱性に劣るものとな

る。ポリエステル系TPE (TPEE) をベースとする複合材は強度、耐熱性、耐油性等に優れるが、柔軟性の点で問題がある。ポリアミド系TPE (TPAE) をベースとする複合材は充填材を多量配合しても成形が容易であるが、強度と柔軟性をバランス良く保持することは難しい。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複合材に用いるTPE及び繊維について検討した結果、ウレタン系TPE (TPU)、ポリアミド系TPE (TPAE) 及びポリエステル系TPE (TPEE) の内の2種以上を併用し、かつ特定の繊維を特定重量充填させることによって、成形加工性と柔軟性及び強度、特に高面圧下での強度及び復元性に優れる複合材が得られることを見出した。

【0007】すなわち本発明は、A)A1)ウレタン系熱可塑性エラストマー、A2)ポリアミド系熱可塑性エラストマー、A3)ポリエステル系熱可塑性エラストマーの3群の内2群以上から選択される複数種の熱可塑性エラストマー100重量部と、B)平均繊維長0.1~2.0mmの有機繊維5~100重量部とを含むことを特徴とする複合材である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明の第一の要件は、TPEとしてTPU、TPAE、TPEEの内の2種以上を併用することである。後記する実施例でも示すように、スチレン系、塩化ビニル系、オレフィン系のTPE等を用いると、成形が困難または圧縮に対する耐性が低くなる。また、TPU、TPAE、TPEEのいずれか単独を使用するだけでは、特に充填材を多用した場合に成形加工性と強度、柔軟性とのバランスを取ることが困難である。一方、本発明に従いTPU、TPAE、TPEEの内の2種以上を併用して特定の繊維と組み合わせると、高面圧下での強度及び復元性に優れ、成形が容易で、しかもシール材として用いた場合に流体漏れの殆ど無い複合材料を得ることができる。これは全く予期されなかったことである。

【0009】ウレタン系TPE (TPU) 自体は公知であり、旭硝子(株)のユーファイン、Goodrich(協和発酵工業)のエステン、クラレ(株)のクラミロンU、大日本精化(株)のレザミンP、大日本インキ化学工業(株)のバンデックス、ダウケミカル日本(株)のペレセン、日清紡績(株)のモビロン、日本ミラクトラン(株)のミラクトラン、住友バイエルウレタン(株)のデスモパン等、種々の製品が市販されている。TPUは分子中にウレタン基(—NHCOO—)を有するTPEであり、ウレタン結合部分をハードセグメントとし、ポリエステルまたはポリエーテル部分をソフトセグメントとする。通常はそのソフトセグメントの種類により、エ

ーテル系、アジペートエステル系、カプロラクトン系、ポリカーボネート(炭酸エステル)系の4種に分類されて扱われている。例えば、高い強度と柔軟性を備えた複合材を目的とする場合にはアジペートエステル系TPUを、耐熱性や耐加水分解性に優れる複合材を目的とする場合にはカプロラクトン系TPUやエーテル系TPUを使用すれば良く、強度と耐熱性に優れる複合材を目的とする場合にはポリカーボネート系TPUを用いれば良い。また、加工性と耐加水分解性を重視する場合にはエーテル系TPUを使用する。本発明ではどのようなタイプのTPUをも使用することができ、その分子構造、分子量、軟化温度、熔融粘度等に特に制限はない。分子内に架橋構造を有していても良い。複数のTPUを併用することもできる。上記のように、本発明においてはどのようなTPUをも使用することができるが、好ましくはショアA硬さ95以下でかつショアD硬さ48以下のTPUを使用する。TPUのショアD硬さは、より好ましくは約45以下、特に好ましくは約40以下である。一般に、硬さの高いTPUを用いると、複合材は強度が大きくなるものの、硬く、場合により柔軟性が不十分なものとなる。組み合わせる有機繊維の種類・量によっては、成形が困難または不可能となることもある。一方、ショアA硬さ95以下でかつショアD硬さ48以下のTPUを用いると、高面圧下での強度及び復元性、良好な成形性、柔軟性を兼ね備えた複合材を得ることができる。同じ理由から、TPUのガラス転移温度は、-15℃以下、特に-20℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度の低いTPUを用いると、複合材はより柔軟になる上、より低温での使用が可能となる。

【0010】ポリアミド系TPE (TPAE) もまた、公知である。TPAEは通常、結晶性のポリアミド成分をハードセグメントとし、非晶性のポリエーテルまたはポリエステル成分をソフトセグメントとするブロックコポリマーである。ソフトセグメントやハードセグメントのタイプ、式量、両者の比率によって吸水性や耐薬品性、融点等の物性が変化することが分かっており、ポリアミド-ポリエーテルブロックコポリマー、ポリアミド-ポリエーテルエステルブロックコポリマー、ポリアミド-脂肪族ポリエステルブロックコポリマー等、各種分子構造のものが提供されている。ポリアミド成分としても、ナイロン6ベースのもの、ナイロン12ベースのもの、芳香族アミドベースのもの等がある。例として、ダイセル・ヒュルス(株)のダイアミドPAE、宇部興産(株)のUBE-PAE、エムス(EMS)・ジャパン(株)のグリロンELX、グリルアミドELY、三菱化学(株)のノバミッドPAE、東レ(株)のベバックス、大日本インキ化学(株)のグリラックスA、積水化学(株)のS-TPAE、東ソー(株)のTPEA等、種々の製品が製造されている。本発明においては、どのようなタイプのTPAEをも使用することができ、その分

子構造、分子量、軟化温度、溶融粘度等に特に制限はない。分子内に架橋構造を有していても良い。複数のTPAEを併用することもできる。しかしながら、本発明で使用するTPAEは、ショアA硬さが70以上、特に80以上のものが好ましい。特に好ましくは、ショアA硬さ80~90のTPAEを使用する。ショアD硬さは60以下、特に50以下であることが好ましい。低硬度のTPAEを使用すると、複合材の品質が一定しない場合がある。逆に、TPAEが硬すぎると、得られる複合材は柔軟性に欠けるものとなる。上記とは別に、有機繊維及び充填材を多量配合しながらも高強度の複合材が要求される場合には、ポリアミド-脂肪族ポリエステルブロックポリマーを使用することが好ましい。また、高温での強度が重要な場合には芳香族アミドベースのTPAEを、低温物性や柔軟性が要求とされる場合にはポリアミド-ポリエーテルブロックポリマーまたはポリアミド-ポリエーテルエステルブロックポリマーを使用するのが好ましい。特に、耐水性が要求される用途には、ポリアミド-ポリエーテルブロックポリマーの使用が好ましい。

【0011】ポリエステル系TPE (TPEE) も公知である。通常のTPEEは、PBT等の芳香族ポリエステルや液晶性モノマーをハードセグメントとし、ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとするブロックポリマーである。東洋紡(株)のペルブレン、東レ・デュポン(株)のハイトレル、日本ジーイープラスチックス(株)のローモッド、積水化学(株)のS-TP E等が市販されている。本発明においてはどのようなTPEEをも使用することができ、複数のTPEEを併用することも可能である。しかし、好ましくはショアD硬さが50以下、特に45以下のものを使用する。このことによって、複合材の柔軟性をより好ましいレベルとすることができる。

【0012】本発明においては、上記TPE 3群の内2群以上から選択される複数のTPEを併用する。どの群とどの群とを組み合わせても良いが、例えば柔軟性を考慮するならばTPUとTPAEとを組み合わせるのが良いであろう。また、3群のTPE全てを組み合わせ使用しても良い。TPU:TPAE:TPEEの配合比に制限はなく、各群のTPEの品種及び目的とする物性に依じて選定すればよい。しかしながら、成形性、強度、柔軟性等の物性バランスを取る上で、個々の群の配合比は全TPEの99wt%を越えないようにするのが良い。各群の好ましい配合比を図1に示すが、TPU:TPAE:TPEEの重量比として98:2:0-98:0:2-10:0:90-0:10:90-0:98:2-2:98:0で囲まれる範囲(図1の斜線を付した範囲)、より好ましくは97:3:0-97:0:3-30:0:70-0:30:70-0:97:3-3:97:0で囲まれる範囲(図1で網掛けした範囲)、特に好ましくは

90:10:0-90:0:10-50:50:0-0:50:50-0:90:10-10:90:0で囲まれた範囲(図1で塗りつぶした範囲)である。

【0013】本発明の第二の要件は、強化繊維の種類にある。本発明の複合材に使用する強化繊維原料は、繊維長が0.1~20mmの範囲内の有機繊維である。強化繊維としてガラス繊維等の無機繊維を使用すると、高面圧に対する複合材の耐性が不十分なものとなる。また、繊維長が20mmを越えると本発明の目的の一つである成形容易性が達成し難く、0.1mm未満では十分な補強効果を得るのが困難となる。有機繊維の形状(例えば繊維長、太さ、アスペクト比、断面形状等)については、上記以外に特に制限はないが、繊維長が約1~10mm、特に約2~8mm、太さが約0.5~5d(デニール)、特に1~2.5dであることが好ましい。また、繊維がフィブリル化されていると、より高い補強効果を得ることができる。

【0014】本発明で強化繊維として使用する有機繊維は、主鎖が主として炭素原子から成る繊維であればどのようなものであっても良い。例として、綿、羊毛、絹、麻、ナイロン繊維、アラミド繊維、ビニロン(ポリビニルアルコール)繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、テトラフロロエチレン繊維等が挙げられるが、これらに限定されない。また、これら有機繊維の一部を炭化して得られる、所謂耐炎繊維も使用可能である。例えば、アクリル繊維を部分的に炭化した繊維を例示することができる。さらに、複数の有機繊維を併用することも可能である。

【0015】しかし、本発明においては、好ましくはナイロン繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、耐炎繊維から選択される一以上の繊維を；より好ましくはアラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、耐炎繊維から選択される一以上の繊維を；さらに好ましくはアラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維から選択される一以上の繊維を使用する。これらの繊維を使用することによって、成形性と高面圧下での復元性をさらに改善することができる。特に、フィブリル化アラミド繊維を用いると、強度及び復元性の極めて高い複合材を得ることができる。一方、耐炎繊維を用いると、補強効果はやや低いものの、成形の容易な複合材を得ることができる。また、ポリエステル繊維を強化繊維とする複合材は、物性と成形性のバランスに優れる利点がある。尚、ここで列

挙げた有機繊維はいずれも公知であり、例えばアラミド繊維はデュポン社からケブラーの商標で、アクゾ社からトワロンの商標で、また、フェノールホルムアルデヒド繊維はカインール社からカインールの商標で、それぞれ市販されている。上記の有機繊維を用いることによって、高い強度（特に高面圧下での強度・復元性）と良好な成形性とを両立させることができる。

【0016】有機繊維の充填量は、TPE100重量部に対して5～100重量部、好ましくは約15～90重量部、より好ましくは約20～80重量部、特に好ましくは約25～70重量部である。繊維充填量が少ないと、十分な補強効果が発現し難く、充填量が多すぎると成形性、シール性が低下する。尚、フィブリル化繊維は少量で大きな補強効果を示すが、成形性を低下させる場合がある。それ故、有機繊維としてフィブリル化繊維を使用する場合には、充填量を少な目にするのが好ましい。例えば、フィブリル化アラミド繊維、フィブリル化ビニロン繊維の充填量は、好ましくは約7～70重量部、より好ましくは約7～50重量部、特に好ましくは約7～35重量部程度とするのが良い。

【0017】本発明の繊維強化TPEは、種々の慣用の方法によって製造することができる。一般的には、TPEを加熱熔融させて混練し、有機繊維を添加する。TPEを溶剤で糊状にして有機繊維を練り込んでも良い。典型的には、ニーダー、バンバリーミキサー、加熱ロール等でTPEを熔融し、そこに有機繊維を混練下添加する。混練前の有機繊維を、レゾルシン、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ホルムアルデヒド、またはこれらの縮合物、イソシアネート、ゴムラテックス、カップリング剤、サイジング剤、熱水等で前処理しても良い。また、TPEに、混練前または混練時に、予備乾燥、化学変性等の処理を施しても良い。TPUによっては特定の架橋剤（例えば大日精化（株）のクロスネット等）も用意されており、それらを混練時または成形前にブレンドして成形し、成形後にTPU成分を架橋させることも可能である。

【0018】他に、任意的成分として他の充填材、例えばカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、粘度鉱物等のフィラー、ガラス繊維や炭素繊維等の無機繊維、顔料、分散剤、老化防止剤、カップリング剤、相容化剤、難燃剤、表面平滑剤、可塑剤、プラスチック粉末、再生ゴム粉末、加工助剤等を添加することもできる。無機繊維の好ましい充填量はTPE100重量部に対して5～100重量部、特に10～50重量部、無機充填材の好ましい充填量は5～300重量部、特に10～250重量部である。特に、平均粒径0.5～4 μ mの炭酸カルシウムは、複合材の成形性、強度、柔軟性をさほど損なうことなく、多量に、例えば100あるいは150phr以上配合することが可能である。本発明はまた、これら無機繊維及び／または無機充填材

をさらに含有する複合材をも包含する。上記の他、NBR、アクリルゴム等の未架橋ゴムを配合し、混練下、有機繊維の添加と前後してゴム用架橋剤を加える、動的架橋の技術を併用することも可能である。

【0019】本発明の複合材は、成形が容易で、かつ強度に優れる。特に、強い圧縮力に対する耐性、復元性に優れている。しかも複合材内部に空隙が生じ難く、それ故流体を漏らし難い利点を有する。従って、高い圧力の掛かる部位でのホース、シール材（例えばジョイントシート）のような用途に適している。また、通常の繊維強化ゴムと異なり、硫黄化合物等の架橋剤を必要としないので、食品、医療、半導体等の用途、あるいは電線被覆材等、金属と接触する用途に適している。本発明の複合材は、射出成形、押出成形、トランスファー成形、ブロー成形、プレス成形等、熱可塑性樹脂の分野で汎用の種々の成形法によって各種の形状へと成形することができる。当業者であれば、用途及び形状に応じ、好ましい成形法及び成形条件を選定することが可能であろう。射出や押出と言った熔融成形が可能と言う長所を持つため、
20 複雑でモールド成形し難い形状の物品、熱の通り難い厚物等の材料として特に有用である。また、成型品のリサイクルや、バリ部分等の再利用も可能である。所望により、放射線、紫外線、電子線等で架橋することもできる。本発明はまた、これら複合材から成るシール材料や成形品をも包含する。

【0020】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0021】

30 【実施例】 [実施例1～6、比較例1～5]

・サンプルの調製

以下の方法により、サンプルを製造した。各TPEに、表1に示した配合材料（表中、配合量の単位は重量部である）を、東洋精機（株）のラボプラストミル（混合量60ml）を用い、TPEの熔融温度に応じて140～200℃前後の温度に加熱しながら、回転数80rpmで5～20分間混練して、サンプルを得た。各成分は、合計体積が50ml程度となるような量にて使用した。表1中の略号等で示した原材料の性状は、以下の通りである。

40 TPU1：ポリカーボネート系TPU、硬さ93A、46D、Tg-17℃

TPU2：アジペートエステル系TPU、硬さ78A、36D、Tg-41℃

TPAE1：ポリアミド-ポリエーテルエステル型TPAE、硬さ75A、25D、Tg-72℃

TPAE2：ポリアミド-脂肪族ポリエステル型TPAE、硬さ80A、36D、Tg-38℃

50 TPEE：PBT-脂肪族ポリエーテル系TPEE、硬さ89A、40D、Tg-68℃

ケブラーパルプ：平均繊維長6mm、平均1.5dのフィブリル化繊維

尚、上記各TPEの硬さは、JIS K6253（加硫ゴムの硬さ試験方法）に従い測定した。Tgは、動的粘弾性（10Hz）の貯蔵弾性率のピーク温度に基づく。

次に、得られた混合物を、射出成形機を用い、180～250℃のシリンダー温度で、JIS 6号ダンベル（成形の際の溶融サンプルの流れ方向は、ダンベルの縦方向に一致させた）及び直径25mm、厚さ1.5mmの円盤の形状に射出成形した。

【0022】・物性試験

上記のようにして成形したサンプルを用い、硬さの測定、引張試験、圧縮復元試験、及び柔軟性試験を、以下の方法により行った。

①硬さの測定：ショアーD硬さを、JIS K6253

表1

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 比1：比2 | 4 | 比3：比4 | 5 | 比5：比6 |
|-------------------------------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|
| TPU1 | 90.0 | 60.0 | 30.0 | 100.0 | - | - | - | - |
| TPU2 | - | - | - | - | 40.0 | 100.0 | - | 33.3 |
| TPAE1 | 10.0 | 40.0 | 70.0 | - | - | - | - | 33.3 |
| TPAE2 | - | - | - | 100.0 | - | - | 60.0 | 100.0 |
| 合TPE | - | - | - | - | 60.0 | 100.0 | - | 33.3 |
| ケブラーパルプ | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 33.3 |
| 硬さ(25℃, kgf/cm ²) | 872 | 478 | 423 | 861 | 354 | 507 | 511 | 488 |
| 硬さ(70℃, kgf/cm ²) | 387 | 251 | 175 | 397 | 146 | 285 | 182 | 279 |
| 引張強さ(kgf/cm ²) | 162 | 134 | 112 | 157 | 97 | 114 | 94 | 128 |
| 引張率(%) | 15 | 17 | 19 | 11 | 25 | 15 | 21 | 11 |
| 弾性率(%) | 78 | 74 | 68 | 77 | 62 | 75 | 71 | 75 |
| 柔軟性F値 | 3 | 3 | 2 | 4 | 3 | 6 | 1 | 10 |

【0024】物性試験結果を基に各TPEの配合比と引張強さ、柔軟性F値との関係を図2に示す。本発明に従い複数種のTPEを併用した場合、特にTPUとTPAEとを併用した場合、強度または柔軟性の点で相乗効果が観察される。また、実施例4及び6と比較例4、実施例5と比較例5に見られるように、本発明に従い複数種のTPEを併用することによって、強度、圧縮率、復元率、柔軟性のバランスが良好な複合材が得られた。また、圧縮率に着目すると、本発明に従う複合材ではいずれも10～20%の好ましい範囲の数値となっている。

【0025】〔実施例7～12、比較例6～11〕実施例1～6と同様にして、各種複合材を調製した。ここで

（加硫ゴムの硬さ試験方法）に従い測定した。

②引張試験：JIS K6251（加硫ゴムの引張試験方法）及びJIS R3453（石綿ジョイントシート）に従い、25℃及び70℃で、300mm/minで行った。

③引裂試験：JIS K6252（加硫ゴムの引裂試験方法）に準じ、25℃、

300mm/minにて行った。④圧縮復元試験：JIS R3453に従い、25℃で行った。

⑤柔軟性試験：JIS R3453に従い、25℃で行った。柔軟性F値が小さいほど、柔軟であることを示す。各サンプルの配合、物性試験結果を表1に示す。表中、比と付いた数字は、比較例の番号を示す。

【0023】

【表1】

新たに使用した原材料の性状を、以下に示す。

TPAE3：ポリアミド-脂肪族ポリエステル型TPAE、硬さ91A、40D、Tg-7℃

TPAE4：ナイロン12-ポリエーテル型TPAE、硬さ97A、47D、Tg-52℃

ポリエステル繊維：平均繊維長5.0mm、太さ1.4d

シリカ：平均粒径0.02μm

炭酸カルシウム：平均粒径1.0μm

各サンプルの配合、物性試験結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

表2

| 実施例 | 7 | 比6 | 比7 | 8 | 比8 | 9 | 10 | 比9 | 比10 | 11 | 12 | 比11 |
|---------------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| TPU1 | 90.0 | 100.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TPU2 | - | - | - | - | - | 50.0 | 30.0 | 100.0 | - | 50.0 | 75.0 | - |
| TPAE2 | - | - | - | - | - | 50.0 | 70.0 | - | 100.0 | - | - | - |
| 配TPAE3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 50.0 | 25.0 | 100.0 |
| TPAE4 | 10.0 | - | 100.0 | 10.0 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TPEE | - | - | - | 90.0 | 100.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| ケブラーハルプ | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 合ポリエステル繊維 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | - | - | - | - | - | - | - |
| シリカ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 炭酸カルシウム | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| カーボンブラック | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | - | - | - | - | - | - | - |
| 引張強さ(25℃, kgf/cm ²) | 332 | 398 | 324 | 357 | 387 | 249 | 253 | 201 | 213 | 376 | 257 | 445 |
| 引裂強さ(70℃, kgf/cm ²) | 170 | 201 | 155 | 189 | 215 | 78 | 84 | 51 | 119 | 247 | 187 | 274 |
| 材料引強さ(kgf/cm) | 66 | 71 | 63 | 87 | 102 | 65 | 67 | 63 | 54 | 82 | 79 | 107 |
| の圧縮率(%) | 11 | 7 | 18 | 12 | 5 | 20 | 18 | 28 | 11 | 10 | 18 | 6 |
| 物元率(%) | 71 | 76 | 71 | 74 | 81 | 55 | 64 | 24 | 74 | 74 | 66 | 81 |
| 性柔軟性F値 | 6 | 7 | 1 | 10 | 14 | 4 | 8 | 5 | 15 | 8 | 6 | 14 |

【0027】本発明に従い複数種のTPEを併用することによって、有機繊維に加え、充填材を多量に配合した場合においても、強度、圧縮率、復元率、柔軟性のバランスが良好な複合材が得られた。例えば、実施例7及び8の複合材は、それぞれ比較例6で用いたTPU1または比較例8で用いたTPEEを、比較例7で用いたTPAE4と併用することにより、圧縮率及び柔軟性が良好なレベルとなっている。本発明に従う複合材はいずれも、充填材が多量配合されているにも拘わらず、圧縮率が10～20%、柔軟性F値が10以下と、好ましい範囲の数値となっている。特に、TPU2とTPAE2またはTPAE3との併用は、優れた物性をもたらしている。また、物性試験結果を基に各TPEの配合比と25℃での引張強さ、柔軟性F値との関係を第3図に示す。2種のTPEの併用により、強度及び柔軟性に関して相乗効果が見られる。

【0028】

【発明の効果】本発明によって、成形が容易で、強度、圧縮率、復元率、柔軟性のバランスが良好な複合材が提供された。

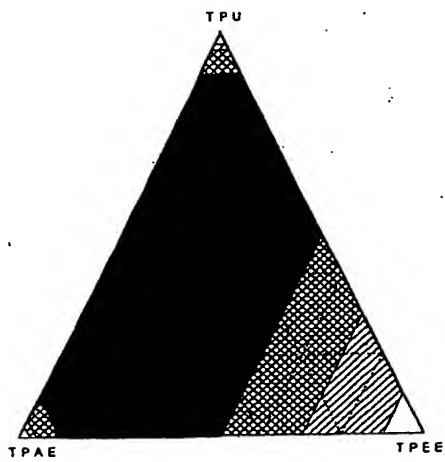
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるウレタン系TPE (TPU) : ポリアミド系TPE (TPAE) : ポリエステル系TPE (TPEE) の好ましい配合比 (重量比) を示す三角グラフである。

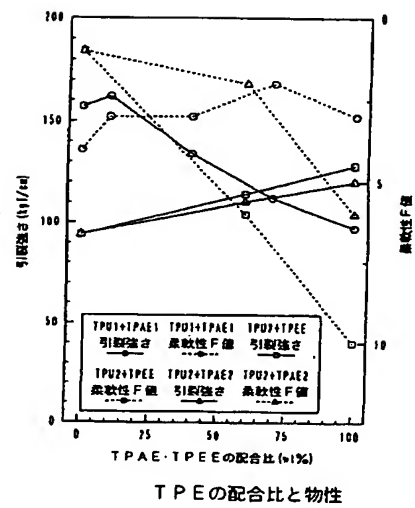
【図2】実施例から求めたTPUとTPAEまたはTPEEとの配合比と、引裂強さ、柔軟性F値との関係を示すグラフである。

【図3】実施例から求めたTPU2とTPAE2またはTPAE3との配合比と、25℃での引張強さ、柔軟性F値との関係を示すグラフである。

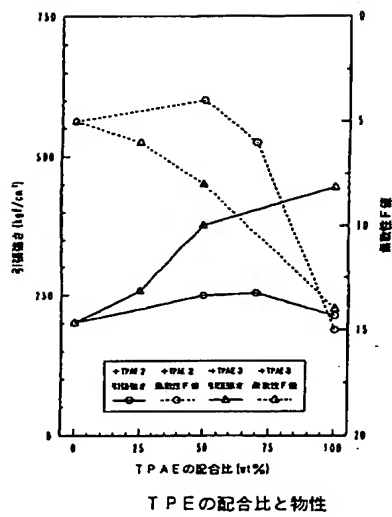
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーム(参考)

)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

77/00

77/00

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

D

Q

Z

N

(72) 発明者 西本 一夫

Fターム(参考) 4F070 AA47 AA53 AA54 AC13 AD02

静岡県浜松市新都田2丁目22番3号 ニチ

AE01 FA17

アス(株) 都田寮内

4F072 AA02 AA08 AB04 AB05 AB06

AB07 AB08 AD02 AD37 AD43

AD44 AE06 AF04 AG04 AK15

AK16 AK17 AL16 AL19

4H017 AA03 AA15 AA17 AA18 AA25

AB03 AC02 AD03 AE02

4J002 AB012 BE062 BG102 CC032

CF002 CF101 CF171 CK021

CL002 CL062 CL071 CL081

CN012 DE236 FA042 FD012

FD016 GJ02